

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/088418 A1

(51) 国際特許分類: G03F 1/08, H01L 21/027, B05C 11/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004272

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-090681 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): HOYA  
株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525  
東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).

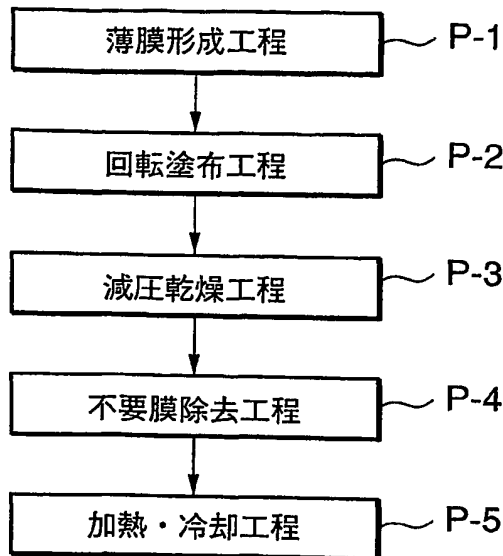
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畑 光明 (HATA,  
Mitsuaki) [JP/JP].(74) 代理人: 後藤 洋介, 外 (GOTO, Yosuke et al.); 〒  
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 10 号 第三  
森ビル Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING MASK BLANK

(54) 発明の名称: マスクブランクスの製造方法



P-1...THIN FILM FORMING STEP

P-2...SPIN-COATING STEP

P-3...LOW-PRESSURE DRYING STEP

P-4...UNNECESSARY FILM REMOVING STEP

P-5...HEATING/COOLING STEP

(57) Abstract: On a substrate where a thin film to serve as a transfer pattern is formed, a film of resist liquid is formed by spin-coating. The substrate is covered with a cover member. From above the cover member, a solvent is supplied to the periphery of the substrate while the substrate and the cover member are rotated together. Thus, an unnecessary portion of the resist film is dissolved and removed. Before the removal of the unnecessary portion of the resist film, a low-pressure drying step is executed to suppress deterioration of the within-wafer thickness uniformity of the resist film caused by the removal.

(57) 要約: 転写パターンとなる薄膜が形成された基板上に、回転塗布処理によりレジスト液の膜を形成した後、基板をカバー部材で覆い、このカバー部材の上方から溶媒を供給し、基板及びカバー部材を一体的に回転させながら、溶媒を基板の周縁部に供給することによって、レジスト膜の不要部分を溶解除去するマスクブランクスの製造方法であって、レジスト膜の不要部分を溶解除去する不要膜除去処理の前に、回転塗布処理で形成されたレジスト膜に対して、不要膜除去処理におけるレジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制するための減圧乾燥処理を行う。



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## マスクブランクスの製造方法

## 技術分野

本発明は、薄膜付き基板に形成されたレジスト膜のうち、基板の周縁部に形成された不要部分の除去を可能としたマスクブランクスの製造方法に関する。

## 背景技術

従来、マスクブランクスの用基板の上にレジストなどの塗布膜を形成する場合、基板を回転させながら、レジスト液を塗布する回転塗布方法が一般に用いられている（例えば、特公平4-29215号公報（第2-3頁、第2図）参照）。

この公報に示される回転塗布方法は、基板の薄膜表面上にレジスト液を滴下し、基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、レジスト液の膜厚を均一化させる均一化処理工程と、均一化処理工程の後、基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、レジスト液の膜を予備乾燥させる予備乾燥処理工程とを有し、これらの工程を経て、基板上にレジスト膜を形成するものである。この回転塗布方法によれば、レジスト膜の面内膜厚均一性（基板面内における膜厚最大値と膜厚最小値の差）を50 Å以下に抑えることが可能である。

ところで、上記のような回転塗布方法を用いて、基板上にレジスト液を塗布した場合には、レジスト液が基板表面の周縁部に溜まるため、基板の側面だけでなく、基板の裏面までレジスト液が回り込む可能性がある。このような領域に形成されたレジスト膜は、基板を取り扱う際に、剥離・脱落などが発生しやすいため、製品の欠陥原因になるだけでなく、後工程において基板を支持する際の妨げとなる。そのため、基板に形成されたレジスト膜のうち、基板の周縁部に形成された不要部分を除去するための方法が提案されている（例えば、特開2001-259502号公報（第5頁、第1図）参照）。

この公報に示される不要膜除去方法は、レジスト膜が形成された基板を、周縁部に微細な孔が多数形成されたカバー部材で覆うと共に、このカバー部材の上方から溶媒を供給し、基板及びカバー部材を一体的に回転させながら、前記微細な

孔を介して、基板の周縁部に溶媒を供給する。このようにして、レジスト膜の不要部分を溶解除去する。

また、上述の不要膜除去方法では、カバー部材からの熱伝達によるレジストの感度むらを抑えるために、カバー部材を熱伝達しにくい材料（例えば、樹脂材料、ガラス材料など）で形成すると共に、カバー部材の内壁と基板表面との間隔を、カバー部材から基板への熱伝達を抑制できる大きさに設定している。

ところで、液晶基板などの大型基板を製造する際には、不要膜除去処理の前に減圧乾燥処理が行われることがある（例えば、特許第3309079号公報（第2頁、第2図）参照）。

大型基板は、通常、密閉型の塗布装置内でレジスト液の塗布が行われており、塗布装置内でレジスト液を十分に予備乾燥することが不可能である。このため、減圧乾燥によりレジスト膜をある程度まで乾燥させ、その後の基板搬送処理においてレジスト膜が流動することを抑える必要がある。つまり、大型基板の製造工程における減圧乾燥は、マスクブランクスなどの小型基板の製造工程に例えると、回転塗布工程の予備乾燥処理に相当するものと考えられる。

近年では、転写パターンの微細化に伴い、マスクブランクスにおけるレジスト膜の面内膜厚均一性に対する要求も厳しくなっている。具体的には、CDばらつき（クリティカルディメンジョンばらつき）を抑制するために、レジスト膜の面内膜厚均一性を50 Å以下にすることが要求されている。

しかしながら、回転塗布後におけるレジスト膜の面内膜厚均一性を50 Å以下に抑えることができたとしても、不要膜除去工程において膜厚の均一性が悪化し、面内膜厚均一性が100 Åを超えてしまうという問題が起こった。この問題の原因としては、以下のことが考えられる。

上記特開2001-259502号公報に開示されている不要膜除去方法では、基板を覆うカバー部材上に溶媒が供給される。このため、カバー部材の中央部が比較的溫度が高く、カバー部材の周辺に向かって溫度が低くなるという溫度分布が発生し、これが基板のレジスト膜に熱伝達される。このような熱伝達は、カバー部材の材料選択や、カバー部材と基板との間隔設定により抑制することは可能であるが、完全に排除することは困難である。

また、基板に形成されたレジスト膜は、回転塗布工程で予備乾燥されているものの、不要膜除去処理の段階では多くの溶剤が含まれている。そのため、基板を回転させながら不要膜を除去すると、温度分布や遠心力の影響により、比較的温度の高い基板中央部から比較的温度の低い基板周縁部に向かってレジストが流動し、それにとまなう局所的な膜厚変動によって面内膜厚均一性が悪化したと考えられる。

そこで、本発明の目的は、レジスト膜の不要部分を溶解除去するにあたり、不要膜除去処理における温度分布及び遠心力の影響でレジスト膜の膜厚が局所的に変動することを抑制し、レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制することができるマスクブランクスを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、転写パターンが形成される領域にあるレジスト膜が均一な膜厚であるマスクブランクスを提供することにある。

#### 発明の開示

上記目的を達成するため、本発明におけるマスクブランクス製造方法は、転写パターンとなる薄膜が形成された薄膜付き基板上に、回転塗布処理によりレジスト液の膜を形成した後、前記基板の表面をカバー部材で覆い、このカバー部材の上方から溶媒を供給し、前記基板及び前記カバー部材を一体的に回転させながら、前記溶媒を前記基板の周縁部に供給することによって、前記レジスト膜の不要部分を溶解除去するマスクブランクス製造方法であって、前記レジスト膜の不要部分を溶解除去する不要膜除去処理の前に、前記回転塗布処理で形成された前記レジスト膜に対して、前記不要膜除去処理における前記レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制するための減圧乾燥処理を行う。

このような方法にすれば、パターン形成領域のレジスト膜が、不要膜除去処理の前に行われる減圧乾燥処理によって、不要膜除去処理における温度分布や遠心力の影響で流動しない程度まで乾燥される。このため、不要膜除去処理におけるレジスト膜の局所的な膜厚変動を抑制して、レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制することができる。

この減圧乾燥処理における真空度、時間、雰囲気温度などの処理条件は、レジ

ストの材料や膜厚に応じて適宜調整される。この際、真空度は、 $10\text{ kPa}$ 以下、好ましくは $5\text{ kPa}$ 以下、さらに好ましくは $2\text{ kPa}$ 以下とする。

また、減圧乾燥処理は、レジスト膜の周縁部分がある程度乾燥し、パターン形成領域のレジスト膜が安定した状態で行われることが好ましい。このように減圧乾燥処理を行えば、レジスト膜におけるパターン形成領域の平坦度を向上させることが可能になる。

また、本発明におけるマスクブランクス製造方法では、前記回転塗布処理が、上方が開放されたカップ内で行われる処理であって、前記基板の表面にレジスト液を滴下し、前記基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、前記レジスト液の膜厚を均一化させた後、前記基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、前記レジスト液の膜を予備乾燥させる。

このような方法にすれば、レジスト液の回転塗布を、上方が開放されたカップ内で処理することにより、回転塗布工程におけるレジスト膜の予備乾燥を促進させることができる。このため、その後の基板搬送処理におけるレジスト膜の流動を抑制できるだけでなく、減圧乾燥処理の処理時間を短縮することができる。

また、本発明におけるマスクブランクス製造方法では、前記回転塗布処理において、前記レジスト液の膜を予備乾燥するための基板回転数が、前記レジスト液の膜厚を均一化するための基板回転数よりも低い回転数に設定される。

このような方法にすれば、均一化された膜厚を維持しながら、レジスト液の膜を予備乾燥させることができる。さらに、四角形状（正方形や矩形）の基板にも、膜厚が均一なレジスト膜を形成することができる。

また、本発明におけるマスクブランクス製造方法では、前記回転塗布処理において、前記カップの下方で排気を行うことにより、前記カップの上方から前記基板に向けて気流を発生させる。

このような方法にすれば、カップの上方から基板に向けて発生させた気流により、回転塗布処理における膜厚の均一化や、回転によるレジスト膜の予備乾燥をさらに促進させることができる。

また、本発明におけるマスクブランクス製造方法では、前記減圧乾燥処理において、基板収容空間の真空度を段階的に変化させる。

このような方法にすれば、急激な圧力変化を回避しながら、レジスト膜に含まれる溶剤を均一に乾燥させることができる。このため、レジスト膜における膜厚の均一性を向上させることができる。

例えば、真空度を段階的に下げて、ある一定の真空度に保った後、逆に真空度を段階的に上げて、大気圧に戻すようにすることが好ましい。

本発明によれば、薄膜付き基板に滴下されたレジスト液を回転塗布により成膜し、該成膜されたレジスト液の膜を回転乾燥処理により乾燥させてレジスト膜を形成し、該レジスト膜を減圧乾燥処理により乾燥させ、レジスト膜が形成されたマスクブランクスの周縁部に、レジスト膜を溶解させる溶媒を供給し、マスクブランクスを回転させることにより、前記周縁部のレジスト膜を除去するマスクブランクスの製造方法が提供される。

レジスト膜の周縁部が溶媒により除去される前に、レジスト膜を減圧環境に曝す。これにより、レジスト液に含有される溶剤の蒸発を促進せしめ、乾燥を促進することができる。また、この減圧乾燥処理を行った後に、レジスト膜周縁部に溶媒を供給し、回転除去処理を行う。このため、この除去処理において、基板の中央部から基板の周縁部に向かってレジストが流動することを防止できる。従って、マスクブランクスの中央部分のレジスト膜が凹状に形成されてしまうことを防止できる。

また、前記除去処理後において、マスクブランクス上の転写パターンが形成される領域にあるレジスト膜を、均一な膜厚とすることができる。この結果、該領域において、膜厚の最も厚い位置におけるレジスト膜の膜厚と、膜厚の最も薄い位置におけるレジスト膜の膜厚との差異（面内膜厚均一性）を50オングストローム以下とすることができる。なお、以下、マスクブランクス上の転写パターンが形成される領域のことを有効領域と呼称する。

本発明においては、静止させた基板に減圧乾燥処理を行うことができる。このように減圧乾燥処理をすることで本発明の作用が促進される。

本発明においては、減圧乾燥処理の前に、回転乾燥処理を行うことが好適である。

減圧乾燥処理に先立って行われる回転乾燥処理における基板の回転数は、レジ

スト液の膜を成膜する回転塗布における基板の回転数よりも低い回転数とすることができる。このように、予め回転乾燥をしておくことで、減圧乾燥に供されるマスクブランクス上のレジスト膜の膜厚を均一なものとすることができる。さらに、方形、例えば、四角形状、正方形や矩形の基板に対しても、膜厚が均一なレジスト膜を形成することができる。

本発明においては、減圧乾燥に供するマスクブランクス上のレジスト膜の膜厚は、前記有効領域において、膜厚の最も厚い位置におけるレジスト膜の膜厚と、膜厚の最も薄い位置におけるレジスト膜の膜厚との差異（面内膜厚均一性）を50オングストローム以下としておくことが特に好ましい。

本発明においては、周縁部のレジスト膜が除去された後に、マスクブランクスを熱処理し、レジスト膜を乾燥することにより、乾燥を確実なものとするのが好ましい。

本発明によれば、薄膜付き基板上にレジスト膜が形成されたマスクブランクスを製造することができる。特に、ArFエキシマレーザー露光型マスク、F<sub>2</sub>エキシマレーザー露光型マスク、EUV（extreme ultraviolet rays）露光型マスクなどの転写マスク用マスクブランクスとして好適に利用することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、マスクブランクス製造工程を示すフローチャートである。

図2は、回転塗布装置の基本構造を示す概略図である。

図3は、減圧乾燥装置の基本構造を示す概略図である。

図4は、不要膜除去装置の基本構造を示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

図1は、マスクブランクス製造工程を示すフローチャートである。

図1に示すように、マスクブランクス製造工程は、マスクブランクス用基板の表面に、転写パターンとなる薄膜を形成する薄膜形成工程（P-1）と、薄膜が形成された基板1の表面に、回転塗布によりレジスト膜を形成する回転塗布工



程（P－２）と、不要膜除去工程におけるレジスト膜の膜厚変動を抑制するための減圧乾燥工程（P－３）と、基板の周縁部に形成された不要なレジスト膜を除去する不要膜除去工程（P－４）と、レジスト膜を加熱・冷却して乾燥させる加熱・冷却工程（P－５）とを有する。

本発明は、主に、減圧乾燥工程（P－３）と不要膜除去工程（P－４）に特徴がある。また、回転塗布工程（P－２）を所定の処理条件で行うことにより、レジスト膜の膜厚ばらつきをさらに抑制することができる。以下、各工程（P－１～P－５）について説明する。

#### 〔薄膜形成工程（P－１）〕

転写パターンとなる薄膜は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法などで成膜される。転写パターンとなる薄膜の材料は、マクブランクスの種類に応じて適宜選定される。

マスクブランクスは、透過型マスクブランク스와反射型マスクブランク스와に分類することができる。

透過型マスクブランクスでは、基板としてガラス基板などの透光性基板が使用される。また、転写パターンとなる薄膜は、被転写体に転写する際の露光光に対して光学的変化をもたらす薄膜が使用される。ここで、露光光に対して光学的変化をもたらす薄膜とは、露光光を遮断する遮光膜や、露光光の位相差を変化させる位相シフト膜などを指す。

したがって、本発明でいうマスクブランクスは、遮光機能を有する薄膜として遮光膜が形成された通常の写真マスクブランクスだけでなく、遮光機能を有する薄膜としてハーフトーン膜が形成された位相シフトマスクブランクス（ハーフトーン型位相シフトマスクブランクス）、位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクスなどを含む。

一方、反射型マスクブランクスは、基板として低膨張基板を使用し、その基板上に、光反射多層膜と、転写パターンとなる光吸収体膜とを有する。

また、マスクブランクスには、上述の薄膜以外に、レジスト下地反射防止膜（BARC: Bottom Anti-Reflective Coating）、レジスト上層反射防止膜（TARL: Top Anti-Reflective L

a y e r)、レジスト上層保護膜、導電性膜などの膜が形成されても良い。

[回転塗布工程 (P-2)]

回転塗布工程では、後述する回転塗布装置を使用し、薄膜付き基板の表面にレジスト膜を均一に塗布する。マスクプランス用の基板は、通常、四角形などの正方形であるため、回転塗布工程は、少なくとも以下の二処理を含む。

すなわち、基板上にレジスト液を滴下し、基板を所定の回転数（主回転数）で所定の時間（主回転時間）回転させ、レジスト液の膜厚を主に均一化させる均一化処理と、均一化処理の後、基板を所定の回転数（乾燥回転数）で所定の時間（乾燥回転時間）回転させ、均一化されたレジスト液の膜を主に乾燥させる予備乾燥処理とが含まれる。

これらの主回転数、主回転時間、乾燥回転数及び乾燥回転時間は、レジスト液を均一に塗布できるように、レジストの種類に応じて適宜設定される。

具体的には、回転塗布されたレジスト膜の面内膜厚均一性が50 Å以下となるように、以下の条件範囲内で設定される。

主回転数R1：750～1800 rpm

主回転時間T1：1～30 sec

乾燥回転数R2：50～1500 rpm

乾燥回転時間T2：10 sec以上

図2は、回転塗布装置の基本構造を示す概略図である。

この図に示すように、回転塗布装置10は、薄膜が形成された基板1を固定するためのチャック11と、レジスト液を滴下するためのノズル12と、チャック11を回転させるためのモータ13と、滴下されたレジスト液が回転によって周辺に飛散することを防ぐためのカップ14と、カップ14の上方から基板1に向けて気流を発生させるために、カップ14の下方で排気を行う排気機構15とを備えている。

回転塗布装置10において、薄膜付きの基板1にレジスト液を塗布する場合には、まず、チャック11上に基板1を載置して固定する。つぎに、ノズル12からレジスト液を滴下した後、基板1を、予め設定しておいた主回転数R1で主回転時間T1回転させ、滴下されたレジスト液を基板1上に均一に広げる。

主回転時間  $T_1$  が経過した後、回転数を乾燥回転数  $R_2$  としてレジスト液を乾燥させ、乾燥回転時間  $T_2$  が経過した時点でこの処理を終了する。この予備乾燥処理では、基板 1 上に塗布されたレジスト膜は完全に乾燥されず、基板 1 の周縁部に形成されたレジスト膜が流動性を持たない程度に乾燥される。これにより、パターン形成領域のレジスト膜が安定状態となる。

なお、レジスト液が滴下され、基板 1 が回転し始めてから回転が停止するまで、カップ 14 の下方で排気機構 15 により排気を行い、カップ 14 の上方から基板 1 に対して気流が当たるようにしている。気流の風速は、排気機構 15 の排気条件によって決まるが、レジスト膜の均一化のために、風速  $1\text{ m/sec}$  以上とすることが好ましい。

#### [減圧乾燥工程 (P-3)]

図 3 は、減圧乾燥装置の基本構造を示す概略図である。

この図に示すように、減圧乾燥装置 20 は、内部の基板収容空間を減圧雰囲気中に保持可能なチャンバー 21 と、このチャンバー 21 内に設けられ、基板 1 を載置保持するための基板保持手段 22 と、チャンバー 21 の下部で排気を行い、基板収容空間を減圧状態に保持する排気機構 23 とを備えている。

回転塗布工程において、基板 1 に塗布されたレジスト膜を減圧乾燥装置 20 で減圧乾燥する場合は、その基板 1 を基板保持手段 22 にセットし、所定の処理条件でチャンバー 21 内の減圧を行う。この減圧乾燥工程は、基板 1 上に塗布されたレジスト膜を完全に乾燥させるものではなく、つぎの不要膜除去工程において、パターン形成領域のレジスト膜が、温度分布及び遠心力によって流動することを抑制できる程度までレジスト膜を乾燥させるものである。

なお、減圧乾燥装置 20 に、基板 1 を加熱させる加熱手段を設け、基板 1 を加熱しながら減圧乾燥を行っても良い。

減圧乾燥工程においては、基板収容空間の真空度を段階的に変化させることが好ましい。例えば、真空度を段階的に高くして、ある一定の真空度に保った後、逆に真空度を段階的に低くして、大気圧に戻すようにすることが好ましい。このようにすれば、急激な圧力変化を回避しながら、レジスト膜に含まれる溶剤を均一に蒸発させることにより、レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制すること

が可能になる。

また、レジスト膜の周縁部分がある程度乾燥し、パターン形成領域のレジスト膜が安定した状態で減圧乾燥するようにすれば、パターン形成領域の面内膜厚均一性をさらに向上させることができる。

[不要膜除去工程 (P-4)]

図4は、不要膜除去装置の基本構造を示す概略図である。

この図に示すように、不要膜除去装置30は、基板1を保持し、これを回転させる回転台31と、回転台31に保持された基板1を上方から覆い、回転台31と同期して回転するカバー部材32と、カバー部材32上に溶媒を供給するノズル33とを備えている。

不要膜除去工程では、レジスト膜が形成された基板1をカバー部材32で覆い、このカバー部材32の上方から溶媒を供給し、基板1及びカバー部材32を一体的に回転させながら、溶媒を基板1の周縁部に供給する。このようにして、レジスト膜の不要部分を溶解除去する。

カバー部材32は、基板1を上方から覆うもので、その上面は全体として平坦であるが、周縁部には円環状の溝部32aが形成されている。ノズル33から供給される溶媒は、カバー部材32の上面中央部32bから傾斜部32cを経て溝部32aに到達し、ここに溜められる。

溝部32aの底面部には、貫通孔である溶媒供給孔32dが多数形成されている。この溶媒供給孔32dを介して、基板1の周縁部に溶媒が供給される。

溶媒供給孔32dのうち、適宜の数ヵ所には、溶媒に耐性のある糸32eが通される。この糸32eは、カバー部材32の天井面周縁部（不要膜対向部）と基板1の表面（周縁部）との間に介在し、これらの間隔d1を設定するようになっている。この糸32eは、溶媒供給孔32dを通った後、カバー部材32の天井面周縁部と基板1の表面との間を通るとともに、カバー部材32の内側面と基板1の側面との間を通り、さらにカバー部材32の外周部を通過してループ状に形成されている。

糸32eの太さは、カバー部材32の天井面周縁部と基板1の表面との間隔d1を決めて、この間隙に溶媒を供給したとき、溶媒の広がる範囲がメニスカス作

用によって規定されるように設定してある。例えば、間隙 $d_1$ を $0.05 \sim 3 \text{ mm}$ とする。

また、カバー部材32の天井面のうち、周縁部を除く部分は、基板1のパターン形成領域と対向しており、この領域においては、カバー部材32の天井面と基板1の表面との間の間隙 $d_2$ が天井面周縁部と基板1の表面との間隙 $d_1$ よりも大きく設定されている。つまり、間隙 $d_2$ は、カバー部材32の温度分布が基板1のレジスト膜に熱伝達されることを避け、かつ、この間隙で気体の対流が生じて、基板1のレジスト膜に温度分布が発生することを避けることができる値とすることが好ましい。例えば、間隙 $d_2$ を $0.05 \sim 20 \text{ mm}$ の範囲で設定する。

カバー部材32によって覆われた基板1は、回転台31とともに回転されながら処理される。図面では省略しているが、回転台31は、回転軸31aに取り付けられ、水平方向に放射状に延びる4本の支持腕と、各支持腕の先端部に設けられた一対の保持台座とを有し、保持台座上に基板1の四隅を配置して保持するものである。また、回転軸31aは、図示しない回転駆動装置に結合され、所定の回転数で回転されるようになっている。

なお、基板1の下方にも、溶媒供給用の下部ノズル（図示せず）が設けられており、この下部ノズルから溶媒を供給することによって、不要膜の除去を確実にしている。

上述の不要膜除去装置30を用い、以下のようにして基板1の周縁部に形成された不要なレジスト膜を除去する。

まず、基板1を回転台31にセットしてカバー部材32を被せ、供給量を調整しながら、ノズル33から溶媒を供給する。同時に、回転台31を回転数 $100 \sim 1000 \text{ rpm}$ で $1 \sim 60$ 秒間回転させる。これにより、溶媒を、溶媒供給孔32dを通じて不要膜部分に浸透させ、これを溶解除去する。さらに、処理が終わりに近くなった時点で、下部ノズルから溶媒を噴出させて、溶解除去を確実なものにする。

#### [加熱・冷却工程（P-5）]

不要膜除去工程を終えたら、以下の熱処理装置に基板1を搬送して、加熱・冷却処理を行い、レジスト膜を完全乾燥させ、周縁部の不要なレジスト膜が除去さ

れたマスクブランクスを得る。

熱処理装置は、隣接して配置される複数の加熱プレートと、冷却プレートと、基板1を搬送する搬送手段とを備えている。加熱・冷却処理は、基板1を開閉自在な一对の搬送手段により把持し、複数の加熱プレートに順次搬送して、各加熱プレート上で加熱処理をした後、冷却プレートに搬送して、前工程で加熱された基板1を冷却することにより行われる。

加熱プレートの加熱温度及び加熱時間、冷却プレートの冷却温度及び冷却時間は、レジスト種類に応じて適宜調整される。

#### [実施例1]

基板サイズが、152.4mm×152.4mm×6.25mmの合成石英ガラス基板上に、スパッタリング法によりクロム膜と酸化クロム膜を順次積層し、遮光膜と反射防止膜が形成されたフォトマスクブランクスを得た。

その後、上述の回転塗布装置10を用いて、ポジ型化学増幅型電子線描画用レジストであるFEP171（富士フィルムアーチ社製）を、以下の塗布条件で回転塗布し、平均膜厚が4000Åのレジスト膜を形成した。

FEP171（濃度6.2%）

主回転数：1500rpm

主回転時間：2sec

乾燥回転数：300rpm

乾燥回転時間：120sec

基板に当たる気流の風速：1m/sec

その結果、レジスト膜の面内膜厚均一性は40Åであった。面内膜厚均一性は、基板中央の有効領域132mm×132mm内の全体に均等に配置した11×11=121点で、分光反射型膜厚計（ナノメトリックスジャパン社製：AFT6100M）を用いて膜厚測定し、面内膜厚分布（各測定点における膜厚データ）を求めた。この面内膜厚分布データから、（膜厚の最大値）－（膜厚の最小値）＝（面内膜厚均一性）と定義した。

また、風速は、風速計によって測定した。

つぎに、上述の減圧乾燥装置20にレジスト膜付きの基板をセットし、以下の

減圧乾燥条件で、減圧乾燥処理を行った。

第1段階：真空度：10 kPa、時間：1～10 sec

第2段階：真空度：1 kPa、時間：10～20 sec

第3段階：真空度：20 kPa、時間：1～10 sec

つぎに、上述の不要膜除去装置30に搬送し、基板の周縁部に形成された不要なレジスト膜を除去した。除去幅は、基板の側面より1.5 mmとした。なお、使用した溶媒は、FEP171が溶解される溶剤であれば何でも良いが、本実施例ではFEP171の溶媒（シンナー）であるペグミア（PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）と、ペグメ（PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル）の混合液を使用した。

つぎに、上述の熱処理装置に搬送し、レジスト膜を加熱・冷却して、周縁部の不要なレジスト膜が除去されたマスクブランクスを得た。

得られたマスクブランクス of 面内膜厚均一性を測定したところ、50 Åとなり、レジスト塗布後の面内膜厚均一性と殆ど変化なく良好であった。

#### [比較例1]

上述の実施例1において、減圧乾燥処理を行わずにマスクブランクスを作製した。他の条件は実施例1と同様とした。

加熱・冷却処理を終えて得られたマスクブランクスにおいて、レジスト膜の面内膜厚均一性を測定したところ、110 Åとなり、レジスト塗布後の面内膜厚均一性よりも70 Åだけ悪化した。

#### [実施例2]

上述の実施例1において、レジストをZEP7000（日本ゼオン社製）としたマスクブランクスを作製した。なお、不要膜除去工程における溶媒（シンナー）は、ジグライム（Diglyme：ジエチレングリコールジメチルエーテル）を使用した。

回転塗布条件は、

主回転数：1500 rpm

主回転時間：10 sec

乾燥回転数：200 rpm

乾燥回転時間：120 sec

基板に当たる気流の風速：1 m/sec

とした。

その結果、レジスト膜の面内膜厚均一性は20 Åであり、不要膜除去し、加熱・冷却処理を終えて得られたマスクブランクスにおけるレジスト膜の面内膜厚均一性は、30 Åと極めて良好であった。

#### [比較例2]

上述の実施例2において、減圧乾燥処理を行わずにマスクブランクスを作製した。他の条件は実施例2と同様とした。

その結果、加熱・冷却処理を終えて得られたマスクブランクスにおいて、レジスト膜の面内膜厚均一性を測定したところ、150 Åとなり、レジスト塗布後の面内膜厚均一性よりも120 Åだけ悪化した。

実施例1と比較例1、実施例2と比較例2における面内膜厚均一性の悪化度の違いは、レジスト種の違い（粘度等）によるものと考えられる。

上述の結果から、実施例1, 2では、不要膜除去工程でのレジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制でき、レジスト膜の面内膜厚均一性が50 Å以下のマスクブランクスを得られた。一方、比較例1, 2では、不要膜除去工程でのレジスト膜の面内膜厚均一性が悪化し、レジスト膜の面内膜厚均一性が100 Åを超えた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、基板上に回転塗布によりレジスト液の膜を形成した後、基板の表面をカバー部材で覆い、このカバー部材の上方から溶媒を供給し、基板及びカバー部材を一体的に回転させながら、溶媒を基板の周縁部に供給して、レジスト膜の不要部分を溶解除去する。この際、不要膜除去処理における温度分布及び遠心力の影響でレジスト膜の膜厚が局所的に変動することを抑制し、レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 転写パターンとなる薄膜が形成された薄膜付き基板上に、回転塗布処理によりレジスト液の膜を形成した後、前記基板の表面をカバー部材で覆い、このカバー部材の上方から溶媒を供給し、前記基板及び前記カバー部材を一体的に回転させながら、前記溶媒を前記基板の周縁部に供給することによって、前記レジスト膜の不要部分を溶解除去するマスクブランクスの製造方法であって、前記レジスト膜の不要部分を溶解除去する不要膜除去処理の前に、前記回転塗布処理で形成された前記レジスト膜に対して、前記不要膜除去処理における前記レジスト膜の面内膜厚均一性の悪化を抑制するための減圧乾燥処理を行うことを特徴とするマスクブランクスの製造方法。
2. 前記回転塗布処理が、上方が開放されたカップ内で行われ、前記基板の表面にレジスト液を滴下し、前記基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、前記レジスト液の膜厚を均一化させた後、前記基板を所定の回転数で所定の時間回転させて、前記レジスト液の膜を予備乾燥させることを特徴とする請求項1に記載のマスクブランクスの製造方法。
3. 前記回転塗布処理において、前記レジスト液の膜を予備乾燥するための基板回転数が、前記レジスト液の膜厚を均一化するための基板回転数よりも低い回転数に設定されることを特徴とする請求項2に記載のマスクブランクスの製造方法。
4. 前記回転塗布処理において、前記カップの下方で排気を行うことにより、前記カップの上方から前記基板に向けて気流を発生させることを特徴とする請求項2又は3に記載のマスクブランクスの製造方法。
5. 前記減圧乾燥処理において、基板収容空間の真空度を段階的に変化させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のマスクブランクスの製造方法。
6. 薄膜付き基板に滴下されたレジスト液を回転塗布により成膜し、該成膜されたレジスト液の膜を回転乾燥処理により乾燥させてレジスト膜を形成し、該レジスト膜を減圧乾燥処理により乾燥させ、レジスト膜が形成されたマスクブランクスの周縁部に、レジスト膜を溶解させる溶媒を供給し、マスクブランクスを回転

させることにより、前記周縁部のレジスト膜を除去することを特徴とするマスクブランクス製造方法。

7. 前記周縁部のレジスト膜が除去された後の、転写パターンが形成される領域にあるレジスト膜において、膜厚の最も厚い位置におけるレジスト膜の膜厚と、膜厚の最も薄い位置におけるレジスト膜の膜厚との差異を50オングストローム以下とすることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のマスクブランクス製造方法。

8. 前記周縁部のレジスト膜が除去された後の、転写パターンが形成される領域にあるレジスト膜において、マスクブランクス中央部分のレジスト膜が、周縁近傍のレジスト膜に比べて凹状に形成されないようにしたことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のマスクブランクス製造方法。

9. 静止させた基板に前記減圧乾燥処理を行うことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のマスクブランクス製造方法。

10. 前記回転乾燥処理における基板の回転数は、レジスト液の膜を成膜する回転塗布における基板の回転数よりも低い回転数とすることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載のマスクブランクス製造方法。

11. 前記周縁部のレジスト膜が除去された後に、前記マスクブランクスを熱処理し、レジスト膜を乾燥させることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載のマスクブランクス製造方法。

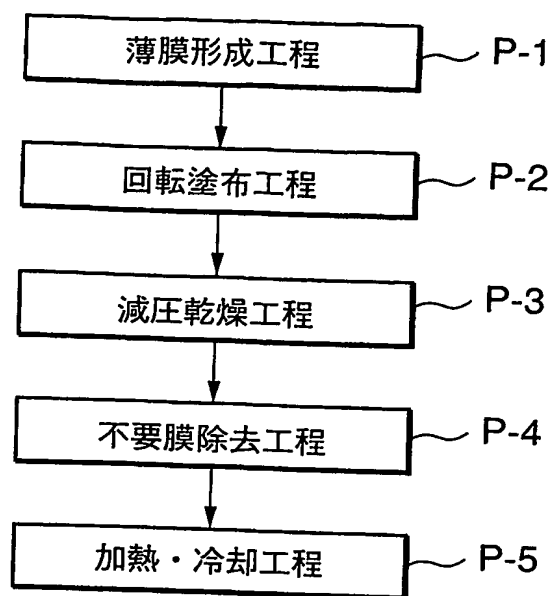


図 1

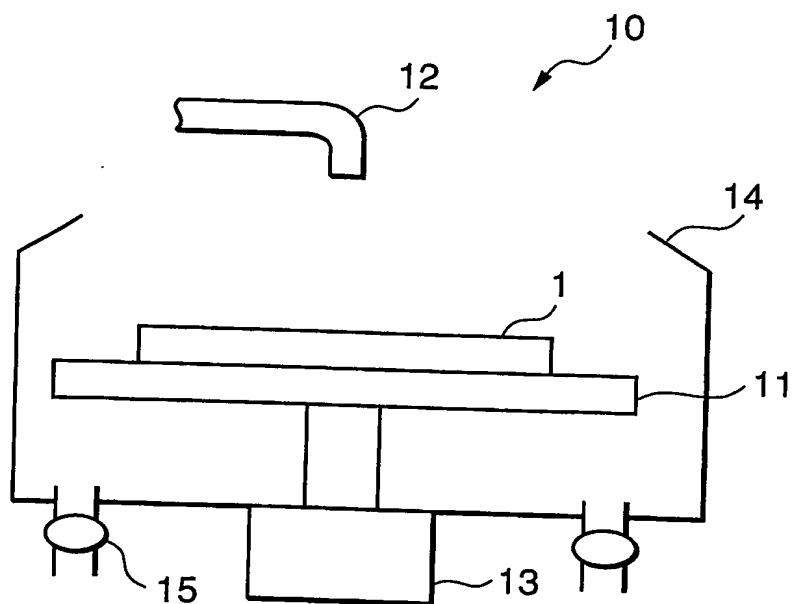


図 2

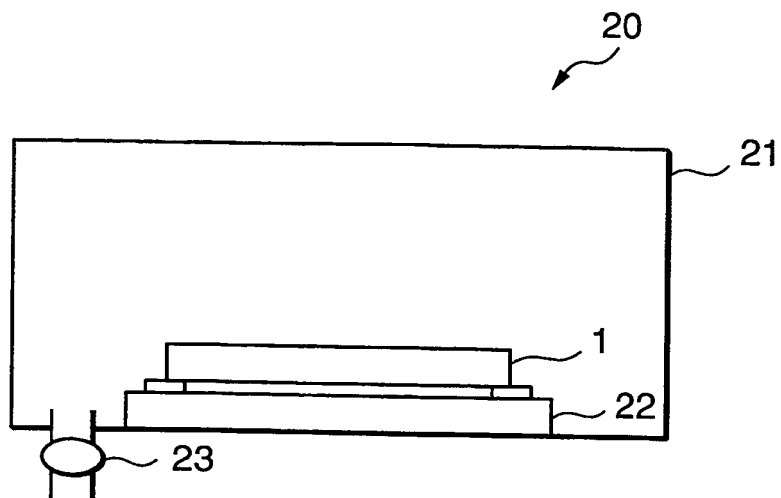


図 3

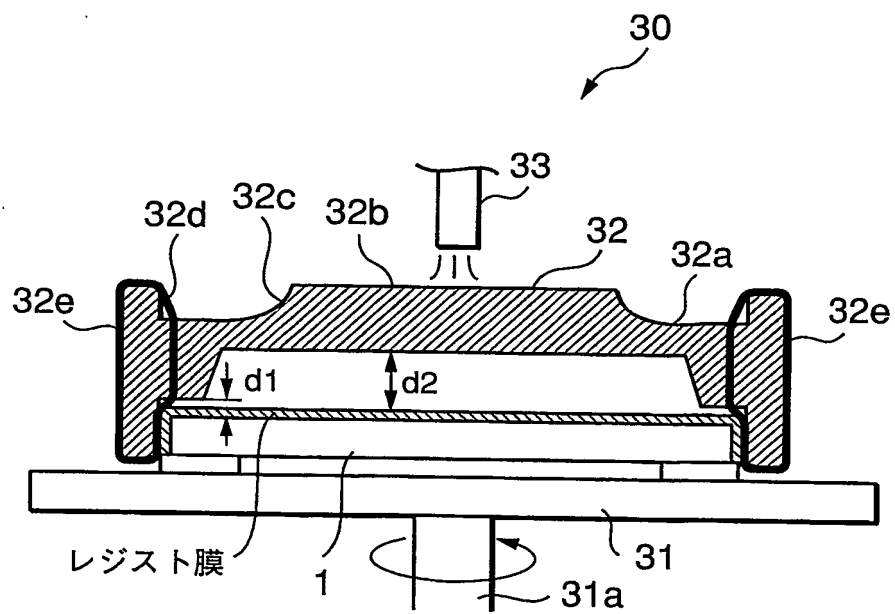


図 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004272

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F1/08, H01L21/027, B05C11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F1/08-1/16, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-259502 A (Hoya Corp.), 25 September, 2001 (25.09.01), Full text; all drawings & US 2002/000424 A1 & KR 2003020058 A & TW 527657 A	1-11
Y	JP 3-101866 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 26 April, 1991 (26.04.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 6-99124 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12.04.94), Par. Nos. [0007] to [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 June, 2004 (04.06.04)

Date of mailing of the international search report  
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004272

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-346458 A (Tokyo Electron Ltd.), 03 December, 2002 (03.12.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 10-156273 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text; all drawings (Family: none)	2-4, 10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F1/08, H01L21/027, B05C11/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F1/08-1/16, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-259502 A (ホーヤ株式会社) 2001. 09. 25 全文、全図 &US 2002/000424 A1 &KR 2003020058 A &TW 527657 A	1-11
Y	JP 3-101866 A (東京応化工業株式会社) 1991. 04. 26 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 昌哉

2M

8808

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-99124 A (東京応化工業株式会社) 1994. 04. 12 【0007】-【0014】、図1 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2002-346458 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 12. 03 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 10-156273 A (大日本スクリーン株式会社) 1998. 06. 16 全文、全図 (ファミリーなし)	2-4, 10